

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-209941

(43)Date of publication of application : 21.08.1990

(51)Int.CI.

C08L 27/06

C08K 5/10

(21)Application number : 01-031498

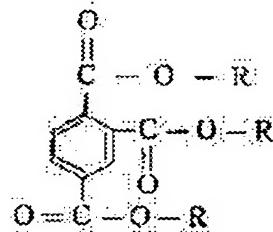
(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 09.02.1989

(72)Inventor : IGARASHI TOSHIRO
WAKATSUKI AKIRA
IWAKIRI MASAJI
UMEMOTO YOSHIRO**(54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION FOR POWDER MOLDING****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in fluidity of powder, moldability, odor, heat resistance and cold resistance and suitable for an automobile-interior trim material by dry blending a vinyl chloride-based resin with a specified trimellitate-based plasticizer.

CONSTITUTION: An objective composition obtained by blending a vinyl chloride-based resin with a trimellitate-based plasticizer in which unreacted alcohols are reduced to $\leq 500\text{ppm}$, preferably $\leq 300\text{ppm}$ represented by the formula [R is alkyl having $\geq 85\text{mol\%}$ straight chain ratio, 5–55%, preferably 10–45% ratio of 1–7C and $\leq 10\%$, preferably $\leq 6\%$ ratio of $\geq 9\text{C}$] and prepared by using higher alcohols produced by hydrogenation of natural fats and oils or hydrolysis of an aluminum alkoxide as the raw material.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-209941

⑫ Int. Cl. 5

C 08 L 27/06
C 08 K 5/10

識別記号

LFT
KGY

庁内整理番号

7445-4 J
6770-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 粉末成形用塩化ビニル樹脂組成物

⑮ 特願 平1-31498

⑯ 出願 平1(1989)2月9日

⑰ 発明者 五十嵐 敏郎 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

⑰ 発明者 若月 章 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

⑰ 発明者 岩切 正司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑰ 発明者 梅本 芳朗 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑰ 出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑰ 出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

⑰ 代理人 弁理士 諸石 光熙 外1名

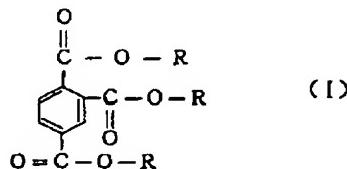
明細書

1. 発明の名称

粉末成形用塩化ビニル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

塩化ビニル系樹脂に可塑剤をドライブレンドしてなる粉末樹脂組成物において、塩化ビニル系樹脂に式(I)



(但し、(I)式中 R は直鎖率が 8.5 モル% 以上であり炭素数 7 以下の割合が 6 ~ 55 モル%、炭素数 8 の割合が 4.5 ~ 9.5 モル% 及び炭素数 9 以上の割合が 1.0 モル% 以下である同一または異なるてもよいアルキル基である。) であらわされ、かつ、天然油脂の水素添加又はアルミニウムアルコキサイドの加水分解により製造した高級アルコールを原料とし、未反応の

アルコールを 500 ppm 以下に低減したトリメリテート類可塑剤を配合することを特徴とする粉末成形用塩化ビニル樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は自動車内装材に適した粉末成形用の塩化ビニル樹脂組成物に関する。

<従来の技術>

本発明は自動車内装材としてのクラッシュパッド、アームレスト、ヘッドレスト、コンソール、メーターカバー、或いはドアトリムなどのカバーリング材料に適する粉末回転成形または粉末スラッシュ成形用粉末系組成物に関するものである。

近年、自動車内装材としてのかかるカバーリング材料においては、軽量でかつ、ソフト感に優れ、しかも高級感のある皮しほ模様やステッチ模様などを施したもののが一段と求められるようになってきた。

従来、これらのカバーリング材料としては、

塩化ビニル樹脂とA B S樹脂とを主体とした軟質シートの真空成形品やペースト用塩化ビニル樹脂と可塑剤とを主体としたゾルの回転成形またはスラッシュ成形品(以下ゾル成形品と呼ぶ)とがある。

ところが、真空成形品は軽量化という点では目的を達しているものの、ソフト感に乏しく、硬い感触のものしか得られなく、更には高級感のある皮しほ模様あるいはステッチ模様などを施した複雑な形状性のあるものを成型することは困難である。

また、真空成形品は成形時の残留量が大きく、長時間の使用において亀裂が生じ易いという欠点もかかえている。

他方、ゾル成形品はソフト感はあるものの、ゲル化温度が低いので金型内の溶融が速く、フローマークやリップ或いはゾルの糸引きなどの現象が起る。

そのために、裏面平滑性に欠けるとか、金型からのゾルの排出に時間が掛り過ぎるとか、カ

また、粉末成形法に使用される金型の加熱方式にはガス加熱炉方式、熱媒体油循環方式、熱媒体油または熱流動砂内への浸漬方式或いは高周波誘導加熱方式などがある。(住友化学誌 1985-1 第84~81頁)

塩化ビニル樹脂と可塑剤、安定剤、顔料などを加熱用ジャケットのついたプレンダーや高速回転型ミキサーを使ってドライブレンドして粉末組成物をつくることはよく知られている。

<発明が解決しようとする課題>

前記粉末成形法に使用する粉末樹脂組成物は粉体流动性や成形性に優れたものでなければならぬ。とくに、自動車の大型化、高級化に伴ない、クラッシュパッド、メーターフードなどの形状が大型で複雑なものになってきたため、粉末樹脂組成物の粉体流动性や成形性のより一層の向上が望まれている。

粉体流动性や成形性を向上させるため、微粒の塩化ビニル樹脂や微粒の炭酸カルシウムやシリカなどの無機充填剤をドライブレンド終了後

バーリング材料が内厚化するなどの欠点をかかえている。

また、ゾルの場合は色替え時のタンクや配管などの掃除が大変であるとか、経日による粘度変化を伴なうので長時間の保存には耐えられないなどの問題もある。

これらの欠点や問題点を解決するのに最近粉末成形法が脚光を浴びてきている。

粉末成形法には一般には流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法または粉末スラッシュ成形法などがあるが、特に自動車内装材のカバーリング材料には粉末回転成形法または粉末スラッシュ成形法が適している。

粉末回転成形法または粉末フラッシュ成形法は180°C以上の温度にある金型と粉末供給ボックスとを一体化させて回転又は振動、或いは噴射させて金型内面に粉末を溶着させ、未溶着粉末は自動的あるいは強制的に粉末供給ボックスに回収する方法である。

(特開昭58-182507号公報)

冷却段階で添加することもよく知られている。(ラバーダイジェスト Vol. 14, No. 8 第82~40頁及びポリ塩化ビニルーその化学と工業ーI 第867~870頁、1988年及び特公昭37-1575)。

しかしながら、目的とする成形品の高度な品質の要求に対して必ずしも十分なものではない。

また、前記粉末成形法に使用する粉末樹脂組成物は臭気の少ないものでなければならない。粉末回転成形法または粉末スラッシュ成形法では180°C以上の温度にある金型に粉末樹脂組成物を溶着させたあと、再度加熱し溶融させ、70°C程度まで冷却後作業者が成形シートを金型から脱離させるために、粉体樹脂組成物、特に組成物を構成する一成分である可塑剤の臭気が強いと作業環境を悪くし、成形工程に従事する作業者に不快感を与えるだけでなく、成形後の自動車内装材に臭気が残ると、商品価値を損ない好ましくない。

さらに、近年自動車の高級化、デザインの変

化、また空気抵抗低下のためにフロントガラスの面積が大きくなり、かつ、その角度がクラッシュパッドやメーターフードと平行に近くなってきたため、クラッシュパッドやメーターフードの表面温度が以前より上昇し、その耐熱性の要求水準が従来以上に高くなっている。

さらに、クラッシュパッドやメーターフードなどの自動車内装材は寒冷地での使用に際し、落下物や衝撃によってそのカバーリング材料表面が割れたりクラックが入ったのでは商品価値が下がり好ましくなく、このため、粉末樹脂組成物で成形したクラッシュパッドやメーターフードなどの自動車内装材のカバーリング材料の耐寒性も必要とされる。

自動車内装材のカバーリング材料の耐熱性向上のために粉末樹脂組成物に用いる可塑剤として、高温加熱時の蒸散や、裏打ちしたウレタン発泡層への移行の少ないトリメリテート類可塑剤が好んで用いられるようになってきた。

しかし、トリメリテート類可塑剤は一般に塩

だが粉末流動性や成形性が悪くなること、又、トリメリテート類可塑剤のアルキル基の鎖長が短かになると粉末流動性や成形性は良くなるが成形品の耐熱性が悪くなること、さらにトリメリテート類可塑剤のアルキル基の直鎖率が低くなると粉体流動性や成形性は良くなるが耐寒性が悪くなることが分り、アルキル基の鎖長分布がある範囲にあり、直鎖率が85モル%以上好ましくは90モル%以上のトリメリテート類可塑剤を使用した粉末樹脂組成物は粉体流動性や成形性が良く、成形品の耐熱性と耐寒性が良好であることを見い出した。

さらに、オキソ法など中間体としてアルデヒドを経由して合成した高級アルコールを用いて製造したトリメリテート類可塑剤は刺激臭を持ち、該トリメリテート類可塑剤を用いて製造した粉末樹脂組成物は成形時に刺激臭がして作業環境を悪化させ、製品にも刺激臭が残留すること、また、トリメリテート類可塑剤中に未反応アルコールが多く残留すると該トリメリテート

化ビニル樹脂粒子への吸収性が悪く、このため、トリメリテート類可塑剤を用いて製造した粉末樹脂組成物は塩化ビニル樹脂粒子表面の可塑剤濃度が高く、粒子表面がべどつくために微粒の塩化ビニル樹脂や微粒の無機充填剤をドライブレンド終了後冷却段階で添加しても粉体流動性や成形性の改良効果が不十分である。

また、一般にトリメリテート類可塑剤を用いて製造した自動車内装材は耐寒性が劣るため耐寒性の改良の工夫も必要である。

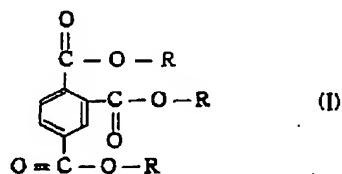
<課題を解決するための手段>

前記の要請すなわち粉末樹脂組成物の粉体流動性や成形性の向上と臭気の低減ならびに粉末樹脂組成物を用いて成形した自動車内装材の耐熱性や耐寒性と臭気の低減を同時に達成するため、本発明者らは粉末樹脂組成物に用いるトリメリテート類可塑剤について観察検討を行なった。

その結果、トリメリテート類可塑剤のアルキル基の鎖長が長くなると成形品の耐熱性は良好

類可塑剤を用いて製造した粉末樹脂組成物は成形時に油臭がして作業環境を悪化させ、製品にも油臭が残留することが分り、アルミニウムアルコキシドの加水分解又は天然油脂の水添により製造した高級アルコールを原料とし、未反応のアルコールを低減し低臭化したトリメリテート類可塑剤を用いて製造した粉末樹脂組成物は成形時に刺激臭や油臭がなく、また成形品である自動車内装材にも刺激臭や油臭が残留しないことを見い出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は塩化ビニル系樹脂に可塑剤、安定剤その他必要に応じて加えられる顔料、充填剤、発泡剤、助剤などをドライブレンドしてなる粉末系組成物において、塩化ビニル系樹脂に式(I)



(但し、(II)式中Rは直鎖率が85モル%以上であり、炭素数7以下の割合が5~55モル%、炭素数8の割合が45~95モル%及び炭素数9以上の割合が10モル%以下である同一または異なっていてもよいアルキル基である)

で表わされ、かつ、天然油脂の水素添加又はアルミニウムアルコキサイドの加水分解により製造した高級アルコールを原料とし、未反応のアルコールを500ppm以下に低減したトリメリテート類可塑剤を配合することを特徴とする粉末成形用塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。

本発明で用いられる前記式(I)で表わされるトリメリテート類可塑剤の鎖長分布について詳しく述べる。

Rが炭素数7以下のアルキル基としては好ましくは炭素数7及び8のアルキル基があげられ、その含有量は5~55モル%、好ましくは10~45モル%である。この割合が5モル%以下

一オクチル、ノルマルーヘプチルやノルマルーヘキシルの占める割合を示す。なお、直鎖型でない分校型のアルキル基としてはイソーオクチル、イソーヘプチル、イソーヘキシルや2-エチル-ヘキシルがあげられる。

次に、本発明で用いる上記トリメリテート類可塑剤の臭気低減について詳しく述べる。

刺激感のあるアルデヒド臭の除去にはトリメリテート類可塑剤の原料として使用する直鎖率の高い高級アルコールの選択が重要である。直鎖率の高い高級アルコールの製造法にはヤシ油、バーム油などの天然油脂の水素添加による方法、エチレンを原料としてアルミニウムアルコキサイドを合成し、これを加水分解して製造するアルフォール法、エチレン、ワックスやノルマルーパラフィンからテーグラー法でオレフィンを合成し、ヒドロホルミル化・水素化を経て製造するオキソ法があげられる。このうち、オキソ法は中間体としてアルデヒドを経るため、オキソ法で合成した高級アルコールを用いて製造した

になると粉末樹脂組成物の粉体流動性や成形性が悪くなり好ましくない。また55モル%以上になると成形体の耐熱性が悪くなり好ましくない。

Rが炭素数8のアルキル基の含有量は45~95モル%、好ましくは55~90モル%である。この割合が45モル%以下になると成形体の耐熱性が悪くなり好ましくなく、95モル%以上では粉末樹脂組成物の粉体流動性や成形性が悪くなり好ましくない。

Rが炭素数9以上のアルキル基の含有量は出来るだけ少ない方がよく、10モル%以下、好ましくは6モル%以下である。この割合が10モル%以上になると粉末樹脂組成物の粉体流動性や成形性が悪くなり好ましくない。

また、Rの直鎖率は85モル%以上、好ましくは90モル%以上である。直鎖率が85モル%以下になると成形体の耐熱性が低下するので好ましくない。ここで直鎖率とは全アルキル基(R)の中で直鎖型のアルキル基例えばノルマル

トリメリテート類可塑剤は微量の残存アルデヒドに基づく刺激臭があり好ましくない。直鎖率の高い高級アルコールの製法としては天然油脂の水素分解による方法やアルフォール法が好ましく、特に、価格が安く、入手が容易な点で天然油脂の水素分解による方法がより好ましい。

また、油臭の低減にはトリメリテート類可塑剤の製造後に残存する未反応の原料アルコールの低減が重要である。トリメリテート類可塑剤の一般的な製造法は、無水トリメリット酸に上記の高級アルコールを加え、酸性触媒と水同伴剤の存在下に加熱反応させたあと、希アルカリ水溶液、水の順に洗浄し、常圧蒸留して水同伴剤を追い出し、減圧蒸留して未反応アルコールを回収したのち活性炭等によって精製処理して製品とされる。しかし、上記の一般的な方法で製造したトリメリテート類可塑剤には通常1000ppm以上の未反応アルコールが残存し、該トリメリテート類可塑剤を用いた粉末樹脂組成物の成形時の油臭や成形品である自動車内装材の油

臭の原因となり好ましくない。一方、上記の一般的な方法で製造したのち、薄膜蒸発器などで生蒸気と向流させて未反応アルコールの量を500 ppm以下好ましくは800 ppm以下に低減させたトリメリテート類可塑剤を用いた粉末樹脂組成物は、成形時に油臭がほとんどなく作業環境にすぐれ、また、成形体である自動車内装材も不快な油脂がほとんどなく、製品の付加価値を高める点で好ましい。

本発明で用いる上記トリメリテート類可塑剤の配合量は必ずしも限定されていないが、例えば塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、80重量部以上90重量部以下の割合で用いることができる。上記トリメリテート類可塑剤を塩化ビニル系樹脂100重量部に対し80重量部以下で用いると成形体の耐熱性や耐寒性が悪くなり不都合である。また、上記トリメリテート類可塑剤を塩化ビニル系樹脂100重量部に対し90重量部以上で用いると粉末樹脂組成物の粉体流動性や成形性が悪くなり好ましくない。

バリウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウム、錫などの金属性化合物、例えばカルボン酸のこれらの金属塩があげられ、なかでも亜鉛とバリウムの複合塩が好んで用いられる。

また、これらの安定剤に酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類化合物、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化カルシウム、磷酸バリウム等の安定剤を添加することもできる。更に、フェノール系及びチオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン系及びホスファイト類化合物、ジケト化合物やサリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系或いはベンゾトリアゾール系の如き紫外線吸収剤及びエポキシ化大豆油、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの合成でつくられるエポキシ化合物などを使用することもできる。特に亜鉛とバリウムの複合塩にハイドロタルサイト類化合物を併用するとウレタン貼合時の耐熱性が向上するので好ましい。

本発明の粉末状塩化ビニル樹脂組成物には可

なれ、本発明に於て、上記トリメリテート類可塑剤に他の可塑剤、とくにジイソデシルフタレート、ジイソクンデシルフタレート、アルキル基の炭素数が9～11のジアルキルフタレートなどのフタール酸エステル類可塑剤を本発明の目的を損なわない範囲で併用することも可能である。

本発明に用いられる塩化ビニル系樹脂としては、懸滴重合法、塊状重合法及び乳化重合法で作られた塩化ビニル重合体または塩化ビニルと、塩化ビニルと共に重合し得るエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレートなどの単量体との共重合体あるいはエチレンと酢酸ビニルとの共重合体への塩化ビニルのグラフト共重合体などおよびこれらの二種以上の重合体の混合物も含まれるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

本発明の塩化ビニル樹脂組成物には安定剤を配合することができる。

本発明で用いられる安定剤としては、亜鉛、

塑剤、安定剤の他に必要に応じて顔料、充填剤、発泡剤、各種助剤を加えることができる。

なお、本発明の塩化ビニル系樹脂100重量部とはドライブレンド前に添加される塩化ビニル系樹脂とドライブレンド完了後に添加される微粒の塩化ビニル系樹脂の合計重量を示す。

<実施例>

1. トリメリテート類可塑剤

本発明の実施例及び比較例で用いるトリメリテート類可塑剤の原料となる高級アルコールの製法とアルキル鎖長分布、及びトリメリテート類可塑剤中に残存する未反応の原料アルコールの含有量をそれぞれ表-1に示す。

ここでトリメリテート類可塑剤中に残存する未反応の原料アルコールの含有量はガスクロマトグラフィーにより下記条件で測定した。

ガスクロマトグラフィー条件

装置：島津製作所 GC-7A型

カラム：PEG-20M クロモソープW10%含浸

ガラスカラム I.D. 8mm×8m

カラム温度 : 170 °C

インジェクション温度 : 260 °C

キャリヤーガス : N₂

検出器 : FID

試料注入量 : 1 マイクロリットル

なお、原料アルコール 500 ppm, 1000 ppm,
 2000 ppm を含有した CHCl₃ 溶液で検量線
 を作成し、定量化を行なった。

表-1 トリメリテート類可塑剤

製 法	A 天然油脂 の水素添加	B 天然油脂 の水素添加	C 天然油脂 の水素添加	D アルスター 法	E オキソ法	F オキソ法
アルキル基(R)の分布	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%
ノルマル ヘキシル	2.0	4.6	1.6	2.5	5	4
イソ ヘプチル	<1	<1	<1	<1	<1	2.0
ノルマル ヘプチル	<1	<1	<1	<1	1.5	8.4
イソ オクチル	<1	<1	<1	<1	1.0	1.8
ノルマル オクチル	7.8	5.8	6.9	7.2	6.8	2.8
イソノニル	<1	<1	<1	<1	<1	3
ノルマル ノニル	<1	<1	<1	<1	2	3
ノルマル デシル	4	2	2.5	8	<1	<1
直 鏡 $\frac{1}{T}$ (%)	>99	>99	>99	>99	9.0	6.4
未反応アルコール含有量 (ppm)	8.0	16.0	18.0	20.0	18.0	20.0

2. 評価項目および方法

本発明の樹脂組成物は次の項目について評価した。

(1) 粉体流動性

粉体樹脂組成物 100 g を JIS-K-6721のかさ比重測定装置の漏斗に入れ、ダンパーを引き抜いて試料が落下し始めてから、全試料が落下し終るまでの時間(秒数)を測定した。実施例 1 ~ 8 の結果及び比較例 1 ~ 8 の結果を表-2 に示す。秒数の短かいほど粉体流動性の良いことを示している。

(2) 成形性

粉末樹脂組成物 500 g を雰囲気温度 800°C の加熱炉で型温が 220°C に加熱された大きさ 800 mm × 300 mm のニッケル電鋳シボ板にふりかけ、10 秒間付着させた後、該粉末樹脂組成物の未溶融粉末を排出させ、粉末溶着シボ板を再び雰囲気温度 800°C の加熱炉中で 40 秒間加熱溶融

こもこした感じになる。(全体の 50% 以上)

実施例 1 ~ 8 の結果及び比較例 1 ~ 8 の結果を表-2 に示す。

(3) 臭気

内容積 150 cc の円筒缶に 5 g の粉末樹脂組成物を入れ、密閉後、雰囲気温度 100°C の加熱炉中で 30 分間加熱後密封し、5 人のパネラーの官能試験により下記の判定基準で成形時の臭気の評価を行なった。

○ : ほとんど臭気がない

△ : 臭気があり やや不快である。

× : 臭気が強く 不快である。

実施例 1 ~ 8 の結果及び比較例 1 ~ 8 の結果を表-2 に示す。

(4) 耐熱性

アルミニウム製板の発泡台の上に広さ 800 mm × 800 mm、厚さ 10 mm のアルミニウム製支持枠を置いた中に、(2)の試験で作成した成形シートをシボ面を下にして置

させた。冷却後脱型された成形シートの厚さは平均で 1 mm であった。このシートの重量から成形性(粉切れ性)を判定した。すなわち、成形性(粉切れ性)が悪いと未溶融粉末を排出したときに十分に排出されず、かなりの未溶融粉末が残留するため、結果としてシートの重量が重くなる。

また、成形シート裏面の状態から次の判定基準で成形性(粉切れ性)の評価を行なった。

○ : 未溶融の部分がなく、均一に溶融している。

○~△ : 一部に未溶融の部分がある。(全体の約 5% 以下)

△ : かなり未溶融の部分がある。(全体の約 5 ~ 80%)

△~× : 未溶融の部分が多く、部分的にもこもこした感じになる。(全体の約 80 ~ 90%)

× : 未溶融の部分が非常に多く、全体にも

き、次いで、あらかじめ調整されたグリセリンのプロピレンオキシドおよびエチレンオキシド付加物を主体としたポリオールに水、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミンを含むポリオール混合物 100 重量部に対して NCO 含有率 30.5% であるポリメリック MDI 50 重量部の配合で合計 168 g を注入して発泡させ、該シートの裏面に密着させた。貼合されたウレタンは厚さ 8 mm、フォーム密度 0.16 g/cm³ であった。このウレタン貼合シートを所定の寸法(70 mm × 150 mm)に調整し、110°C 雰囲気中のギャーオープン式加熱炉で 400 時間毎に取り出せるように 8 ヶの試験片を置き 1200 時間まで耐熱変色試験と耐熱老化試験を実施した。

耐熱変色試験の判定にはグレースケール等級に従がい、又、耐熱老化試験の結果は 110°C ギャーオープン中で所定の時間経過した試験片から成形シートを剥離し、JIS

K 6801 の 1 号ダンベルで試料を打ち抜いた後、室温(28°C)にて引張試験機で200 mm/minの速度で定速伸長した時の破断伸び(%)で表示する。実施例1~8の結果及び比較例1~8の結果を表-2に示す。

(6) 耐寒性

(4)の耐熱性試験用に作成したウレタン貼合シートを100 mm×100 mmに裁断後が-40°Cに冷却し、直ちにデュポン式落錘衝撃試験機を用い、500 Jの錘を所定の高さから落下させて低温衝撃試験を行なった。耐寒性は8個の試験片が割れない最高の高さで判定した。実施例1~8の結果及び比較例1~8の結果を表-2に示す。

実施例1~8、比較例1~8

次に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 粉末成形用樹脂組成物の調整

内容積20 gのスーパー ミキサーに通常

させ、粉末樹脂組成物を得た。

(2) 評価結果

得られた粉末樹脂組成物について前記の方法により、粉体流動性、成型性、臭気、耐熱性及び耐寒性の評価を行ない表-2にその結果を記した。

実施例1~8はいずれも粉末樹脂組成物の粉体流動性及び成型性が良好で、臭気が少なく、また、成形体の耐熱性、耐寒性共に良好であった。

比較例1は粉末樹脂組成物の粉体流動性と成型性が不十分であり、また、未反応アルコールに基づく油臭があり不十分である。比較例2は粉末樹脂組成物にアルデヒド臭に基づく刺激臭と油臭が強く不十分である。比較例3の粉末樹脂組成物は油臭はほとんどないが、アルデヒド臭に基づく刺激臭があり不十分である。又、成形シートの耐熱性と耐寒性が悪く不十分である。

の懸濁重合法でつくられた平均重合度800のストレート塩化ビニル樹脂(住友化学工業㈱スミリット® SK-8G)1.8 kgを仕込み一定回転速度で攪拌し、樹脂温度が80°Cになったところで可塑剤及び可塑剤と共にあらかじめ調整された安定剤、顔料及びエポキシ化大豆油を添加してドライブレンドした。

可塑剤の種類と使用量を表-2中に示す。安定剤はショウ酸バリウム14%、ショウ酸鉛12%および過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物20%からなる複合安定剤である。顔料は住化カラー㈱製のグレー系顔料で添加量は80%である。エポキシ化大豆油はアデカーガス社製O-180Pで、添加量は80%である。ドライブレンド温度が122°Cに達した時、加熱用スチームを停止し、ドライブレンド完了後水冷に切替えて50°C以下の温度に冷却された後、微粒のペースト用塩化ビニル樹脂(住友化学工業㈱スミリット® PXQL)200 gを均一に分散

表-2 実施例及び比較例

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	実施例8
トリメリテート類可塑剤						
種類	A	B	C	E	F	D
添加量(kg)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
粉体流動性(秒)	1.9	1.5	2.6	2.0	1.4	1.6
成形性						
シート重量(g)	9.7	9.2	11.2	9.8	9.2	9.4
裏面状態	○	○	×	○～△	○	○
臭気	○	○	△	×	△	○
耐熱性						
耐熱変色性 400時間	4級	8～4級	4級	8級	2級	4級
耐熱老化性 0時間 (伸び%)	290	290	280	280	290	800
400時間	270	260	270	260	280	280
800時間	240	220	250	200	160	240
1200時間	180	140	210	110	50	170
耐寒性 (cm)	9.0	9.0	10.0	8.0	8.0	9.0

(28完)

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成8年(1996)10月29日

【公開番号】特開平2-209941

【公開日】平成2年(1990)8月21日

【年通号数】公開特許公報2-2100

【出願番号】特願平1-31498

【国際特許分類第6版】

C08L 27/06 LFT

C08K 5/10 KGY

【F1】

C08L 27/06 LFT 9166-4]

C08K 5/10 KGY 7242-4]

手続用書類 (番)

平成7年9月4日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第31498号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(208) 住友化成工業株式会社

代表者 森 夫 塚

3. 代理人

大阪市中央区北浜四丁目5番33号

住友化成工業株式会社内

弁理士(8507) 純 石 光 研

連絡先 電 (06) 220-3404

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の箇

5. 補正の内容

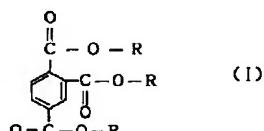
(1)明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2)明細書第10頁第11行目～第11頁第13行目に

「すなわち本発明は、粉末成形用塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。」

となるを、

「すなわち本発明は 塩化ビニル系樹脂に可塑剤をドライブレンドしてなる粉末樹脂組成物において、可塑剤が、式(I)



(但し、(I)式中Rは直鎖率が85モル%以上であり、炭素数7以下の割合が5～55モル%、炭素数8の割合が45～85モル%及び炭素数9以上の割合が10モル%以下である同一または異なっていてもよいアルキル基である。)

であらわされ、かつ、天然油脂の水素添加又はアルミニウムアルコキサイドの加水分解によって得られた高級アルコールをトリメリット酸類と反応せしめて製造され、未反応の該アルコール含有量が500ppm以下のトリメリート類可塑剤であることを特徴とする粉末成形用塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。

」

と補正する。

(3)明細書第12頁第9行目、第21頁第5行目にそれぞれ「粉末樹脂組成物」とあるを、いずれも「粉末樹脂組成物」と補正する。

(4)明細書第13頁第3行目に「分校型」とあるを、「分校道」と補正する。

(5)明細書第14頁第4行目、同第14頁第18行目にそれぞれ「水添分解」とあるを、いずれも「水添添加」と補正する。

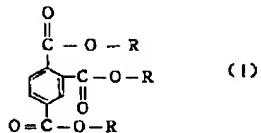
- (6) 明細書第15頁第3行目に「生蒸氣」とあるを、「水蒸氣」と修正する。
 (7) 明細書第24頁第1行目、同第25頁第19行目、同第26頁第8行目にそれぞれ「調整」とあるを、いずれも「調製」と修正する。

以上

別紙

特許請求の範囲

塩化ビニル系樹脂に可塑剤をドライブレンドしてなる粉末樹脂組成物において、
可塑剤が、式(I)



(但し、(I)式中Rは直鎖率が85モル%以上であり、炭素数7以下の割合が5~55モル%、炭素数8の割合が45~85モル%及び炭素数9以上の割合が10モル%以下である同一または異なっていてもよいアルキル基である。)
 であらわされ、かつ、天然油脂の水溶添加又はアルミニウムアルコキサイドの加水分解によって得られた高級アルコールをトリメリット酸類と反応せしめて製造され、未反応の該アルコール含有量が500ppm以下のトリメリテート類可塑剤であることを特徴とする粉末成形用塩化ビニル樹脂組成物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.